N° D'ORDRE :
6.

THÈSES

PRÉSENTÉES POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON,

PAR

M. J. TONNET,

Pharmacien de 1re classe de l'Université de Paris,
Chef du Laboratoire
de la Consultation de Médecine de l'hôpital Boucicaut.

1re **THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU THORIUM.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

19 DEC 1918

Soutenues le novembre 1918 devant la Commission d'Examen.

MM. FOURNIER, *Président*,
BOUTROUX, } *Examinateurs.*
CHAUVENET, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET Cie, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1918

N° D'ORDRE :
6.

THÈSES

PRÉSENTÉES POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON,

PAR

M. J. TONNET,

Pharmacien de 1re classe de l'Université de Paris,
Chef du Laboratoire
de la Consultation de Médecine de l'hôpital Boucicaut.

1re **THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU THORIUM.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le novembre 1918 devant la Commission d'Examen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MM. FOURNIER, *Président*,
BOUTROUX, } *Examinateurs.*
CHAUVENET, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET Cie, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1918

UNIVERSITÉ DE BESANÇON.

FACULTÉ DES SCIENCES.

DOYEN :

MM.

FOURNIER (O. I.).

DOYENS HONORAIRES :

BOUTROUX (I.).
MAGNIN (✻, I.).

ASSESSEUR :

ANDRADE (I.).

PROFESSEURS :

LEBEUF (✻, I.), Astronomie.
TRAYNARD (A.), Calcul différentiel et intégral.
ANDRADE (I.), Mécanique rationnelle et appliquée.
N..., Physique.
BOUTROUX (I.), Chimie générale.
TISSIER (✻, I.), Chimie appliquée (en congé).
CHAUVENET (A.), Chargé du Cours de Chimie appliquée.
FOURNIER (I.), Géologie et Minéralogie.
CHARBONNEL-SALLE (I.), Zoologie.
MAGNIN (✻, I.), Botanique.
PARMENTIER (I.), Botanique agricole.
X..., Chronométrie.

SECRÉTAIRE DE L'UNIVERSITÉ :

SUFFREN (I.).

59143 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS et Cie, quai des Grands-Augustins, 55.

A

MONSIEUR ED. CHAUVENET,

PROFESSEUR,
CHARGÉ DE COURS A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BESANÇON.

Hommage de profonde reconnaissance.

A MON BEAU-FRÈRE

MONSIEUR LE D^R^ MAURICE LOEPER,

PROFESSEUR AGRÉGÉ DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS,
MÉDECIN DES HOPITAUX.

En souvenir de nos travaux d'autrefois,
témoignage de sincère affection.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

L'HYDROLYSE DU CHLORURE DE THORIUM

ET DES

COMBINAISONS DE L'OXYCHLORURE DE THORIUM

AVEC CERTAINS CHLORURES ALCALINS.

INTRODUCTION.

Des travaux de M. Ed. Chauvenet, chargé de cours à la Faculté des Sciences de Besançon, il résulte que le thorium doit être rangé, dans la classification des éléments, à côté du zirconium, du titane et probablement du germanium. En effet, tous ces éléments sont tétravalents ; leur chaleur d'oxydation et de chloruration est considérable, l'action de la chaleur polymérise leurs sels, leurs produits hydratés donnent volontiers des oxysels ; enfin, en dissolution aqueuse, ils subissent très rapidement le phénomène de l'hydrolyse.

M. Ed. Chauvenet ayant étudié récemment l'hydrolyse des sels de zirconium, en particulier du chlorure, et ayant démontré, par l'emploi de différentes méthodes physico-chimiques, l'existence du radical zirconyle (ZrO) en dissolution étendue des sels de cet élément, il nous a paru intéressant de rechercher si les sels de thorium en dissolution étendue se conduisent de la même manière

et s'ils donnent naissance, dans les mêmes conditions, au radical thoryle (Th O).

Nous avons étudié, d'autre part, les combinaisons doubles susceptibles d'être fournies par l'oxychlorure de thorium et par certains chlorures alcalins (Na Cl et K Cl).

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences de Besançon, sous la direction de M. Ed. Chauvenet, auquel nous ne saurions trop exprimer toute notre reconnaissance pour les conseils éclairés et si précieux qu'il nous a prodigués pendant notre travail.

CHAPITRE I.

Hydrolyse du chlorure de thorium.

1° Préparation de $ThCl^4$. — Bien des méthodes ont été données pour la préparation de $ThCl^4$. Celle qui nous a paru la meilleure est donnée par M. Ed. Chauvenet (1) qui fait agir sur la thorine (ThO^2) l'oxychlorure de carbone ou phosgène.

La réaction est la suivante :

$$ThO^2 + 2\,COCl^2 = ThCl^4 + 2\,CO^2.$$

Dans un tube de porcelaine porté à une température comprise entre 650° et 700°, nous avons placé des nacelles contenant ThO^2. Le courant de phosgène passe lentement sur la thorine et la transforme entièrement en $ThCl^4$ anhydre qui se sublime peu à peu en avant du tube sous forme de belles aiguilles prismatiques tout à fait exemptes d'oxychlorure.

Vérification du degré de pureté. — En vue de l'étude de l'hydrolyse de $ThCl^4$, il était de toute nécessité d'avoir un produit rigoureusement pur. Aussi, avons-nous tendu tous nos efforts, d'une part vers l'obtention d'un chlorure tout à fait exempt d'impuretés et, d'autre part, vers la vérification de son degré de pureté par l'analyse.

Parmi les méthodes d'analyses signalées, la suivante, après examen, nous a paru la meilleure : le thorium est précipité à l'état d'oxalate, calciné et pesé à l'état de thorine anhydre ThO^2 ; le chlore à l'état de chlorure d'argent.

a. Dosage du thorium. — Nous avons pesé un poids quel-

(1) Thèse de Doctorat ès sciences physiques, 1901, p. 12.

conque de $ThCl^4$ (en réalité $0^g,847$), et dissous ce corps dans 100^{cm^3} d'eau. 50^{cm^3} de cette solution, portés à l'ébullition, sont traités par une solution saturée d'acide oxalique ; il se forme un précipité d'oxalate de thorium insoluble.

Ce précipité, jeté sur un filtre sans cendres et lavé correctement, est desséché à l'étuve et calciné dans un creuset de platine taré. La thorine anhydre ThO^2 ainsi formée est pesée. Nous en avons obtenu 0,30 pour notre prise d'essai.

Nous pouvons écrire que

$$\frac{\text{Poids moléculaire de } ThO^2\,(264,5)}{\text{Poids moléculaire de Th}\,(232,5)} = \frac{0,30}{x}$$

et

$$x = 0,2637\ (\text{Th}).$$

0,30 de ThO^2 contiennent donc 0,2637 de Th. Si 50^{cm^3} de la solution primitive contiennent 0,2637 Th, 100^{cm^3} contiennent 0,5274 Th ; 0,847 de $ThCl^4$ contiennent donc 0,5274 Th ; 100 en contiennent 62,26.

b. Dosage du chlore. — 25^{cm^3} de la solution mère de $ThCl^4$ sont portés à l'ébullition et traités par une solution de nitrate d'argent. Le chlore se précipite à l'état de chlorure d'argent AgCl qui, jeté sur un filtre, lavé et desséché, est chauffé avec précaution dans un creuset de porcelaine, puis pesé.

Nous avons obtenu 0,321 AgCl pour notre prise d'essai.

Nous pouvons écrire :

$$\frac{\text{P.M. AgCl}\,(143,5)}{\text{P.M. Cl}\,(35,5)} = \frac{0,321}{x}$$

et

$$x = 0,0794\ (\text{Cl}).$$

25^{cm^3} de la solution mère contenant 0,0794 Cl, 100^{cm^3} ou 0,847 de $ThCl^4$ contiennent 0,3176 Cl.

Donc, résultats pour 100 :

	Trouvé.	Calculé.
Thorium.....	62,26	62,08
Chlore.....	37,49	37,92

Une fois en possession d'une certaine quantité de chlorure de thorium rigoureusement pur, nous avons étudié l'hydrolyse de $ThCl^4$ en solution étendue. Ce corps est très soluble dans l'eau ; la chaleur de dissolution est considérable ($56^{cal},7$), ce qui démontre déjà une réaction entre le corps et le solvant.

2° Hydrolyse de $ThCl^4$ en solution étendue. — Théoriquement, l'action de l'eau sur $ThCl^4$ peut donner les quatre réactions suivantes, si la dissolution est étendue :

$$ThCl^4 + H^2O \rightleftharpoons Th\begin{matrix}OH\\Cl^3\end{matrix} + HCl,$$

$$ThCl^4 + 2H^2O \rightleftharpoons Th\begin{matrix}(OH)^2\\Cl^2\end{matrix} + 2HCl,$$

$$ThCl^4 + 3H^2O \rightleftharpoons Th\begin{matrix}(OH)^3\\Cl\end{matrix} + 3HCl,$$

$$ThCl^4 + 4H^2O \rightleftharpoons Th(OH)^4 + 4HCl.$$

Chacune des quatre réactions possibles est limitée par la réaction inverse et il y a équilibre. Cependant, les réactions se déplacent dans le sens de la flèche $\rightarrow$, ce que nous allons essayer de montrer en neutralisant progressivement HCl par une dissolution de soude.

En apparence, l'addition de soude ne révèle aucune des réactions prévues ; on constate seulement que la liqueur reste limpide tant qu'on n'a pas ajouté 4^{mol} de NaOH (quantité nécessaire pour précipiter entièrement Th) et tant que tout le thorium n'est pas précipité à l'état d'hydroxyde. Ce résultat est obtenu dès qu'on a ajouté la quatrième molécule de NaOH. Dans l'intervalle, les changements de l'une des propriétés du système révéleront les réactions qui se sont effectuées.

Nous avons suivi la neutralisation, d'abord par des mesures de conductivité.

Conductivité électrique ou conductivité moléculaire. — On sait que l'eau distillée ne conduit pratiquement pas le courant électrique. En effet, tout liquide conducteur doit renfermer des ions qui

transportent le courant. Or H^2O possède très peu d'ions H et (OH), d'où sa grande résistance au passage du courant. Il n'en est pas de même si l'on dissout, par exemple, un sel dans l'eau. L'eau libère, en effet, les ions primitivement rivés les uns aux autres et, sous l'action du courant, ceux-ci se polarisent les uns vers le pôle +, les autres vers le pôle — ; de cette manière, le courant électrique peut circuler dans un circuit dans le sein duquel se trouve une dissolution saline.

On sait, d'autre part, que la conductibilité d'une dissolution saline augmente avec la température, qu'elle dépend du nombre d'ions libres et de leur mobilité. En réalité on mesure, non pas la conductibilité, mais l'inverse de cette grandeur, c'est-à-dire la résistance.

La méthode employée pour faire cette mesure est celle de Kohlrausch. Mais, d'après ce qui précède, il est nécessaire, pour pouvoir comparer les résultats des mesures, d'avoir des dissolutions dont le degré d'ionisation est le même et le plus élevé possible. Dans ce but, on opère avec une dissolution $\frac{N}{10}$ pour certains corps très ionisables, ou $\frac{N}{100}$, $\frac{N}{1000}$ et même $\frac{N}{10000}$ pour d'autres substances.

Pour atteindre ce résultat, on dissout une molécule-gramme du corps dans un volume d'eau déterminé. Une petite quantité de cette solution est placée dans un vase plongeant dans une masse d'eau portée à une température qui doit demeurer rigoureusement constante (thermostat), la conductivité augmentant avec la température.

Les deux électrodes sont constituées par deux plaques circulaires de platine, dont la surface a été dépolie par un dépôt du même métal, et sont plongées dans la solution de manière que l'une repose sur le fond du vase, tandis que l'autre, placée au-dessus, en est distante de 1^{cm}.

Pour mesurer la résistance de la solution on emploie le pont de Wheatstone dont voici le schéma :

En R est une boîte de résistance ; en E, la solution du corps

dont on veut mesurer la résistance ; en T, un téléphone ; AB est une règle de platine de 1^m de longueur, divisée en millimètres ; sur cette règle un fil de platine avec un curseur en D, permettant de

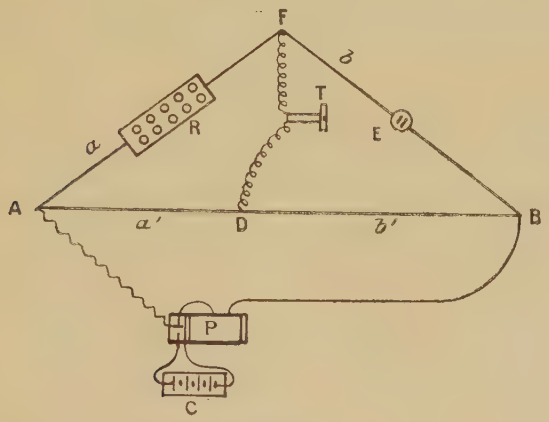

Fig. 1.

faire varier AD et DB ; en C, un accumulateur et en P une bobine à trembleur.

Nous avons un parallélogramme de résistance formé par les quatres côtés AF (a), FB (b), AD (a'), DB (b').

Si l'on a

$$\frac{a}{a'} = \frac{b}{b'},$$

il n'y a pas de différence de potentiel entre F et D et le courant ne passe pas.

Si l'on fait

$$a' = b'$$

on aura

$$a = b$$

et la résistance donnée par la boîte de résistance R située sur a sera la résistance en E de la solution située sur b.

Pratiquement, on fait passer le courant et, en enlevant des fiches de résistance en R, on amène le curseur D au milieu de la

règle AB, au chiffre 50, de manière qu'à ce point le bruit entendu dans le téléphone s'éteigne ou tout au moins passe par un minimum.

On n'a plus qu'à compter le nombre de fiches enlevées et à noter la résistance en ohms obtenue.

La conductivité est l'inverse de la résistance :

$$\chi = \frac{1}{R}.$$

Les chiffres donnés pour la conductibilité des corps ne sont pas des valeurs absolues, mais des valeurs relatives comparées à la conductibilité du chlorure de potassium pris comme terme de comparaison.

Si l'on appelle w la résistance de $KCl\,\frac{N}{100}$ à la température t, χ la conductivité spécifique de $KCl\,\frac{N}{100}$ à la même température, on aura

$$w \times \chi = 1$$

(constante pour tous les corps).

Si l'on appelle w' la résistance de $Th\,Cl^4\,\frac{N}{100}$ à la température t et χ' la conductivité spécifique de ce corps à la même température, on aura

$$w \times \chi = w' \times \chi'$$

et

$$\chi' = \frac{w \times \chi}{w'}.$$

χ étant donné par des Tables physico-chimiques pour toutes les températures, en mesurant w et w' on aura χ', et la conductivité de $Th\,Cl^4$ (ou conductibilité moléculaire) s'obtiendra en multipliant χ' par 100.

Expérience. — Nous avons fait une solution de $Th\,Cl^4\,\frac{N}{100}$ et une solution titrée de $NaOH\,\frac{N}{100}$. 5^{cm^3} de $Th\,Cl^4\,\frac{N}{100}$ sont mis dans un flacon jaugé et portés à 50^{cm^3} avec H^2O distillée. Nous en avons pris la résistance, comme il vient d'être dit plus haut, à la température de 28°,9.

En ajoutant ensuite progressivement à 5^{cm^3} de $ThCl^4$ $\frac{N}{100}$ 2^{cm^3}, puis 4^{cm^3}, 8^{cm^3}, 10^{cm^3}, 14^{cm^3} $\frac{NaOH}{100}$, nous avons pris respectivement les résistances de ces solutions toujours ramenées à $50^{c\,3}$. Nous avons obtenu les résultats que nous consignons dans le Tableau suivant (1) :

$ThCl^4$ $\frac{N}{100}$.	$NaOH$ $\frac{N}{100}$.	ω : résistance (temp. = 28°,9).
cm^3	cm^3	
5	0	219
5	2	224
»	4	230
»	8	240,5
»	10	247,5
»	14	279
»	15	288

Si nous représentons ces résultats par un graphique, dont les ordonnées indiquent les différentes résistances et les abscisses le nombre de molécules de NaOH ajoutées, nous voyons qu'en joignant tous les points obtenus nous avons deux droites qui se coupent en un point correspondant au chiffre 10 représentant exactement 2^{mol} de Na OH. Il s'est donc formé un seul et unique corps dans l'hydrolyse de $ThCl^4$, qui est $Th(OH)^2Cl^2$, donné par la réaction

$$ThCl^4 + 2H^2O = Th\begin{matrix}(OH)^2\\Cl^2\end{matrix} + 2HCl$$

(dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous sommes placé).

Il serait d'ailleurs intéressant d'examiner si une hydrolyse plus profonde ne suit pas la première. En effet, M. Ed. Chauvenet a observé, dans l'étude de l'hydrolyse des sels de zirconium, qu'à la réaction précédente succède très lentement (la réaction n'est totale

(1) Les expériences montrent que les réactions ne se passent pas de suite, mais que l'hydrolyse n'est complète qu'au bout de 24 heures à la température de 30° à 40°.

qu'après plusieurs mois) une deuxième hydrolyse non réversible :

$$2\,Zr\begin{matrix}(OH)^2\\Cl^2\end{matrix} + aq = \left[Zr\begin{matrix}(OH)^2\\Cl^2\end{matrix}\right] Zr\,O^2 + 2\,HCl\,(1).$$

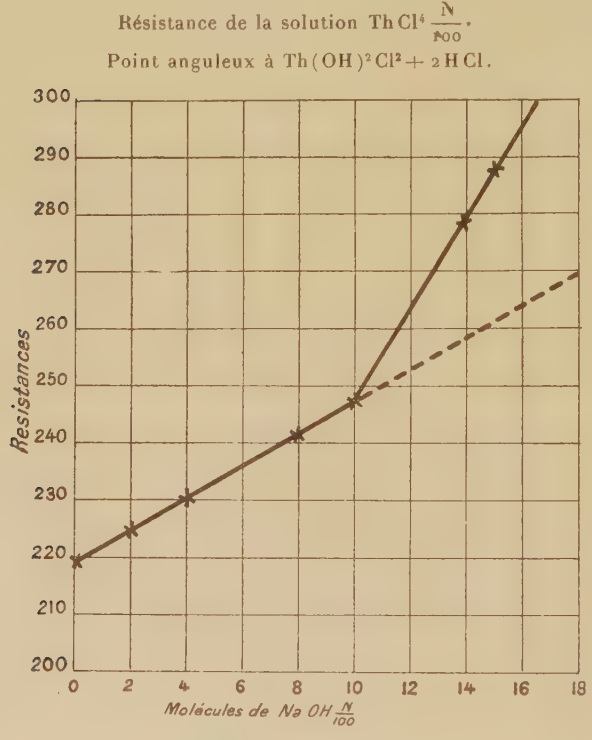

Fig. 2.

Thermochimie.

Nous allons démontrer que l'on peut arriver à la même conclusion par des mesures thermochimiques.

Méthode des mélanges. Principe de la méthode. — Si l'on mélange deux solutions de deux corps susceptibles de réagir l'un

(1) Il est évident qu'à 20cm³ de Na OH (c'est-à-dire après introduction de 4mol de Na OH) nous aurions un autre point anguleux correspondant à la formation de Th (OH)⁴ + 4 Na Cl.

sur l'autre, la combinaison se fait ou avec absorption ou avec dégagement de chaleur. Si nous ajoutons progressivement le deuxième corps au premier et si nous calculons la quantité de chaleur absorbée ou dégagée, la courbe correspondant à ces quantités de chaleur nous permettra de connaître les combinaisons engendrées.

Nous avons neutralisé progressivement une solution de $ThCl^4$ par une solution de soude :

$$ThCl^4 + NaOH = ThCl^3\,OH + NaCl + q^{cal}$$
$$ThCl^4 + 2\,NaOH = ThCl^2(OH)^2 + 2\,NaCl + q'$$
$$ThCl^4 + 3\,NaOH = ThCl\,(OH)^3 + 3\,NaCl + q''$$
$$ThCl^4 + 4\,NaOH = Th\,(OH)^4 + 4\,NaCl + q'''$$

Telles sont, théoriquement, les réactions possibles.

Pour mesurer la quantité de chaleur dégagée, nous nous sommes servi d'un calorimètre en platine et d'un thermomètre gradué au centième de degré. Le calorimètre est placé dans une enceinte formée de deux vases de métal emboîtés l'un dans l'autre et dont les parois sont séparées par une assez grande quanté d'eau de façon à réduire au minimum les échanges de chaleur avec l'extérieur.

Dans le calorimètre nous plaçons la solution de $ThCl^4$ et le thermomètre; dans le second vase nous mettons la solution de soude et un thermomètre, le tout placé dans le calorimètre afin de lui faire prendre la même température. Lorsque les deux thermomètres donnent une température rigoureusement égale, nous versons rapidement la solution de soude dans la solution de $ThCl^4$ et nous évaluons l'élévation de température.

Dans nos expériences nous avons employé une solution de $ThCl^4$ contenant, pour 120^{cm^3} introduits dans le calorimètre, $3^g,456$ Th :

$$\frac{\text{P.M. de thorium (232,5)}}{\text{P.M. de soude (40)}} = \frac{3,456}{x} \qquad \text{et} \qquad x = 0,5944\ \text{NaOH}.$$

La solution de soude employée titrait, par centimètre cube, 0,0666 de NaOH; il nous a fallu ajouter, aux 120^{cm^3} de solution de $ThCl^4$,

$\frac{0,5944}{0,0666} = 8^{cm^3},9$ de la solution de soude pour opérer molécule à molécule.

Le Tableau suivant résume les opérations effectuées pendant les expériences.

Expériences.	$ThCl^4$.	NaOH.	Poids.	Volume occupé.	H^2O ajoutée.
		mol		cm^3	
1.....	120^{cm^3} (3^g,456)	0,5	0,2972	4,4	Q.s.p. 100^{cm^3}
2.....	»	1	0,5944	8,9	»
3.....	»	2	1,1888	17,8	»
4.....	»	2,5	1,4860	22,3	»
5.....	»	3	1,7832	26,8	»

Première expérience. — 1^{mol} $ThCl^4$ avec $0^{mol},5$ de NaOH :

Température avant l'expérience..... $\theta = 17°,30$
Température après le mélange..... $\theta' = 17°,55$
différence $\Delta t = 0°,25$

Poids du mélange des deux solutions..... $223^g,52$

Deuxième expérience. — 1^{mol} $ThCl^4 + 1^{mol}$ NaOH :

Température avant l'expérience..... $\theta = 17°,34$
Température après l'expérience..... $\theta' = 17°,72$
différence $\Delta t = 0°,38$

Poids du mélange des deux solutions..... $223^g,90$

Troisième expérience. — 1^{mol} de $ThCl^4 + 2^{mol}$ NaOH :

Température avant l'expérience..... $\theta = 18°,40$
Température après l'expérience..... $\theta' = 19°,06$
différence $\Delta t = 0°,66$

Poids du mélange des deux solutions..... $224^g,40$

Quatrième expérience. — 1^{mol} $ThCl^4 + 2^{mol},5$ NaOH :

Température avant l'expérience..... $\theta = 18°,40$
Température après l'expérience..... $\theta' = 19°,21$
différence $\Delta t = 0°,81$

Poids du mélange des deux solutions..... $224^g,80$

Cinquième expérience. — 1^{mol} $ThCl^4 + 3^{mol}$ NaOH :

Température avant l'expérience..... $\theta = 19°$
Température après l'expérience..... $\theta' = 19°,97$
différence $\Delta t = 0°,97$

Poids du mélange des deux solutions..... $225^g,10$

Connaissant les différences de température obtenues, nous allons calculer le nombre de calories correspondant à la chaleur dégagée dans chacune de ces expériences. Pour cela, il faut tout d'abord évaluer la valeur en eau du système, c'est-à-dire du calorimètre et du thermomètre employés.

La valeur en eau du calorimètre est égale à son poids multiplié par la chaleur spécifique du platine.

Poids du calorimètre..... $89^{g},70$
Chaleur spécifique du platine..... 0,03
Valeur en eau du calorimètre..... $89,70 \times 0,03 = 2,69$

Équation du thermomètre employé :

Poids du mercure..... $28^{g},205$
Poids de la cuvette..... $1^{g},85$

(*Nota :* Nous n'avons introduit dans le calorimètre que la quantité de liquide nécessaire pour que la cuvette seule du thermomètre soit immergée. Nous n'aurons donc à tenir compte que du poids de la cuvette.)

Valeur en eau du mercure : $28,205 \times 0,03 = 0,846$;
Valeur en eau du verre : $\frac{1,85}{5} = 0,371$;
Valeur en eau, totale, du thermomètre $= 1,217$;
Valeur en eau du calorimètre + du thermomètre $= 3,907$.

(Il ne nous a pas semblé nécessaire de faire, dans nos mesures, la correction du refroidissement, attendu que le mélange était fait instantanément et, d'autre part, que l'élévation maxima du thermomètre se faisait en quelques secondes, ce qui montre la rapidité de la réaction.)

Calcul des calories correspondant à l'élévation de température dans les diverses expériences.

Première expérience. — 1^{mol} $ThCl^4 + 0^{mol},5$ NaOH :

$\Delta t = 0^{o},25$;

Chaleur dégagée $= (220 + 3,9) \times 0,25 = 56^{cal}$.

Deuxième expérience. — $1^{mol}\ Th\,Cl^4 + 1^{mol}\ Na\,OH$:

$$\Delta t = 0^{\circ},38;$$

$$\text{Chaleur dégagée} = (220 + 3,9) \times 0,38 = 85^{cal}.$$

Point anguleux correspondant à $Th(OH)^2Cl^2 + 2\,Na\,Cl$.

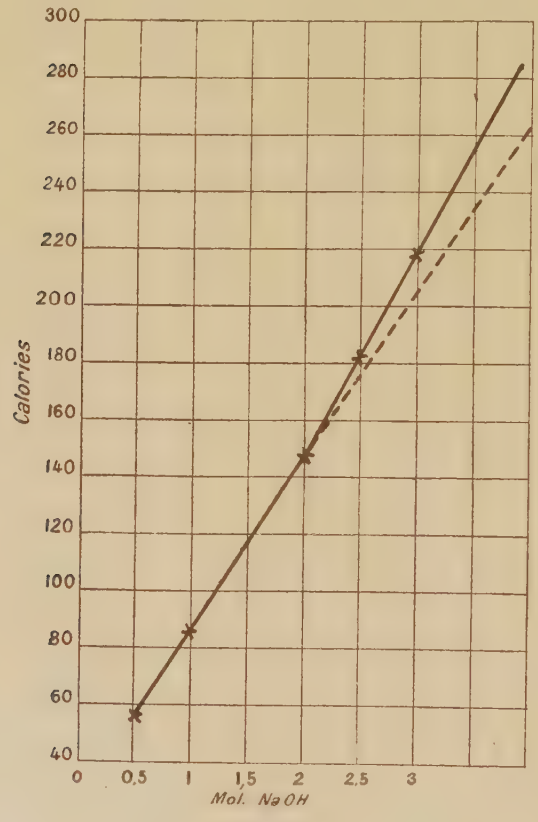

Fig. 3.

Troisième expérience. — $1^{mol}\ Th\,Cl^4 + 2^{mol}\ Na\,OH$:

$$\Delta t = 0^{\circ},66;$$

$$\text{Chaleur dégagée} = (220 + 3,9) \times 0,66 = 148^{cal}.$$

Quatrième expérience. — $1^{mol}\ Th\,Cl^4 + 2^{mol},5\ Na\,OH$:

$$\Delta t = 0^{\circ},81;$$

$$\text{Chaleur dégagée} = (220 + 3,9) \times 0,81 = 181^{cal}.$$

Cinquième expérience. — $1^{mol}\,Th\,Cl^4 + 3^{mol}\,Na\,OH$:

$$\Delta t = 0^\circ,97;$$

$$\text{Chaleur dégagée} = (220 + 3,9) \times 0,97 = 217^{cal}.$$

(*Nota.* — Pour évaluer les chaleurs de réaction, il était nécessaire de connaître la valeur en eau des dissolutions et pour cela de mesurer leur chaleur spécifique. Or, de nos mesures il résulte que la valeur en eau est la même pour toutes ces dissolutions.)

Les résultats précédents, traduits par une courbe, nous montrent l'existence d'un seul point anguleux correspondant à la réaction suivante :

$$Th\,Cl^4_{aq} + 2\,Na\,OH_{aq} = Th(OH)^2\,Cl^2 + 2\,Na\,Cl.$$

Nous allons montrer enfin, par la Cryoscopie, que c'est bien $Th\,O\,Cl^2$ qui se forme dans l'hydrolyse de $Th\,Cl^4$.

Cryoscopie.

Principe de la méthode. — L'abaissement du point de congélation d'un solvant est proportionnel au nombre d'ions (d'égale valence).

Pour mesurer l'abaissement du point de congélation d'un solvant contenant un corps en dissolution, on se sert d'un appareil composé d'un tube de verre dans lequel on introduit le solvant en quantité juste suffisante pour recouvrir entièrement la cuvette d'un thermomètre très sensible gradué au $\frac{1}{100}$ de degré. On y ajoute un agitateur formé d'une spirale de platine entourant le thermomètre. Ce tube est lui-même introduit dans un deuxième tube de verre fixé par un bouchon à la partie supérieure et le tout est placé dans un vase contenant un mélange réfrigérant (glace et sel). La température s'abaisse lentement et, lorsqu'elle est un peu inférieure au point de congélation du solvant, on provoque, s'il y a lieu, la congélation en ajoutant un cristal du même solvant. La température monte rapidement puis se fixe quelques instants; on fait la lecture et la différence entre le point de congélation du sol-

vant et celui de la dissolution donne l'abaissement du point de congélation. Si, d'une part, nous déterminons le point de congélation d'une solution aqueuse de $ThCl^4$ $\frac{N}{100}$ et si, d'autre part, nous préparons une solution de $(ThOCl^2, H^2O + 2HCl)$ $\frac{N}{100}$, le point de congélation de cette dernière sera identique au premier si c'est bien ce corps qui se forme dans l'hydrolyse de $ThCl^4$.

Préparation de $ThOCl^2, H^2O$. — Une solution quelconque de $ThCl^4$ est traitée par l'ammoniaque jusqu'à réaction nettement ammoniacale.

Il se forme un précipité gélatineux de $Th(OH)^4$, $n\,H^2O$. On le dessèche et l'on obtient $Th(OH)^4$. Or, $Th(OH)^4$ en présence de $ThCl^4$ donne

$$Th(OH)^4 + ThCl^4 = 2\,ThOCl^2 + H^2O.$$

Dans un vase à précipité nous avons mis $5^g,303$ de $ThCl^4$ dissous dans H^2O, nous y avons ajouté un poids de $Th(OH)^4$ renfermant le même poids de Th que le chlorure, soit $2o^g,117$. Après dissolution complète à une douce chaleur nous avons évaporé au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Des cristaux se sont déposés de $ThOCl^2$ que nous avons obtenus desséchés sur une plaque poreuse.

Ces cristaux ont été analysés, après dissolution dans l'eau.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
	pour 100	pour 100
Thorium.....	72,79	72,77
Chlore.....	22,20	22,22
Oxygène (par différence).	5,00	5,01

L'analyse montre que le produit obtenu est chimiquement pur. Nous en avons fait une solution $\frac{N}{100}$.

Résultats :

$$\text{Point de congélation de } ThCl^4 \frac{N}{100} = 0^\circ,31 ;$$

$$\text{Point de congélation de } (ThOCl^2 + 2HCl) \frac{N}{100} = 0^\circ,32.$$

Ces chiffres sont suffisamment rapprochés pour nous permettre de conclure que, dans l'hydrolyse de $ThCl^4$, c'est bien le mélange $ThOCl^2 + 2HCl$ qui se forme et pas d'autre, comme nous l'avaient déjà montré la conductivité électrique et la thermochimie.

Donc, la concordance de tous ces résultats (résistance électrique, thermochimie, cryoscopie) nous autorise à conclure que, en dissolution étendue, le chlorure de thorium s'hydrolyse et donne naissance au radical thoryle (ThO).

CHAPITRE II.

Combinaisons de $ThOCl^2$ avec le chlorure de sodium et avec le chlorure de potassium.

Nous nous sommes enfin proposé d'étudier la série de combinaisons anhydres susceptibles d'être formées par l'oxychlorure de thorium et certains chlorures alcalins (NaCl et KCl).

Dans ce but, nous avons utilisé deux méthodes :

a. Thermochimie;

b. Mesure des densités.

Nous avons donc fait des mélanges variés du sel de thorium et du chlorure alcalin et il nous a paru commode, pour atteindre ce résultat, de faire préalablement des liqueurs titrées ($ThOCl^2$ s'hydratant très rapidement à l'air). Les mélanges répondaient à la composition suivante :

$$ThOCl^2 + NaCl,$$
$$ThOCl^2 + 2NaCl,$$
$$2ThOCl^2 + 3NaCl.$$

Plusieurs méthodes permettent de préparer l'oxychlorure de thorium.

MM. Matignon et Delépine l'ont obtenu par l'action du tétrachlorure de carbone sur la thorine, M. Ed. Chauvenet par l'action de la chaleur sur le chlorure de thorium hydraté.

Il nous a paru plus simple de le préparer en ajoutant, à une dissolution de chlorure de thorium, une quantité d'hydrate de thorium gélatineux renfermant un poids de thorium égal à celui contenu dans le chlorure.

Par évaporation suffisante de cette dissolution nous avons obtenu

des cristaux qui, desséchés dans une atmosphère chlorhydrique, se transforment en $ThOCl^2$ anhydre et très pur. C'est ce produit que nous avons utilisé dans ces recherches.

	Pour 1000ᵍ.
Titre de la solution de $ThOCl^2$ employée N....	76,40
» NaCl »	117
» KCl »	150

Préparation des mélanges. — 1° $ThOCl^2 + NaCl$.

Dans une capsule de porcelaine A nous avons mis en présence :

100^{cm^3} de la solution titrée de $ThOCl^2$, soit $7^g,54$ $ThOCl^2$;
$11^{cm^3},7$ de la solution titrée de NaCl, soit $1^g,38$ NaCl.

Ce chiffre nous a été donné par la relation

$$\frac{\text{P. M. de } ThOCl^2, NaCl\,(319,5)}{\text{P. M. de } NaCl\,(58,5)} = \frac{7,54}{x}$$

et

$$x = 1,38.$$

2° $ThOCl^2 + 2\,NaCl$.

Dans une capsule de porcelaine B nous avons mis en présence :

100^{cm^3} de la solution titrée de $ThOCl^2$, soit $7^g,54$ $ThOCl^2$;
$23^{cm^3},4$ de la solution titrée de NaCl, soit $2^g,76$ NaCl.

3° $2\,ThOCl^2 + 3\,NaCl$.

Dans une capsule de porcelaine C nous avons mis en présence :

100^{cm^3} de la solution titrée de $ThOCl^2$, soit $7^g,54$ $ThOCl^2$;
$17^{cm^3},5$ de la solution titrée de NaCl, soit $2^g,07$ NaCl.

Ces trois capsules A, B, C ont été portées au bain-marie à 100° jusqu'à évaporation complète de H^2O.

Nous avons obtenu trois produits que nous avons introduits dans des nacelles de porcelaine. Celles-ci ont été placées dans un tube de porcelaine traversé par un courant de gaz chlorhydrique bien sec et chauffées à une température de 350°.

Les nacelles de porcelaine avaient été préalablement tarées vides.

Après 1 heure de chauffe, nous les avons retirées et pesées après refroidissement complet pour obtenir le poids exact du produit desséché.

Ainsi que nous allons le montrer un peu plus loin, nous avons vérifié l'absence de perte de substance par volatilisation ou autre cause accidentelle.

Nous avons alors déterminé la chaleur de fixation de n molécules de NaCl et de n molécules de KCl sur $ThOCl^2$.

Nota. — La dissolution de ces mélanges n'a été faite que 48 heures après leur préparation, d'une part afin que le refroidissement fût complet, d'autre part afin que la chaleur latente de solidification fût totalement dissipée (travaux de Berthelot et Islosway).

Chaleur de fixation. Principe de la méthode. — Prenons le composé $ThOCl^2 + NaCl$. Désignons par Q sa chaleur de dissolution, par q la chaleur de dissolution de $ThOCl^2$, par q' celle de NaCl. S'il n'y a pas de combinaison, la chaleur de dissolution du mélange sera égale à $q + q'$ (1); si, au contraire, il y a combinaison, et si la combinaison a dégagé de la chaleur, cette même quantité de chaleur sera absorbée quand le corps se décomposera dans H^2O et l'on aura $Q < q + q'$

$$(q + q') - Q = \text{chaleur de fixation.}$$

Voyons ce que nous avons obtenu avec nos différents composés :

1° $ThOCl^2 + NaCl$.

Poids du produit de la nacelle = $1^g,703$ (p).

---

(1) En dissolution étendue.

Nous l'avons dissous dans 250^{cm^3} de H^2O du calorimètre :

Température θ avant l'expérience..... 12°,16
Température θ′ après dissolution..... 12°,56
Différence $\Delta t = 0°,40$.

La valeur en eau du calorimètre et du thermomètre employés est 3,74 (1) :

$$q = (250 + 3,74) \times 0,40 = 101^{cal},496;$$

$$Q(\text{grandes calories}) = \frac{q \times \text{poids moléculaire}}{p \times 1000} = 22^{Cal},52.$$

Or la chaleur de dissolution q de $ThOCl^2$ est $28^{Cal},15$; celle q' de NaCl est $-1^{Cal},3$:

$$q + q' = 28^{Cal},15 - 1^{Cal},3 = 26^{Cal},85;$$
$$Q < q + q' \ (\textit{il y a combinaison})$$

et la chaleur de fixation est

$$26^{Cal},85 - 22^{Cal},52 = 4^{Cal},33.$$

Donc

$$ThOCl^2_{sol.} + NaCl_{sol.} = ThOCl^2, NaCl_{sol.} + 4^{Cal},33.$$

Nota. — Nous avons analysé la solution de $ThOCl^2, NaCl$ du calorimètre pour vérifier si aucun produit ne s'était volatilisé pendant le chauffage à 350°. L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Th.....	0,998	1,04

2° $ThOCl^2 + 2NaCl$:

Poids du produit de la nacelle = $2^g,189$.

Dissous dans 250^{cm^3} de H^2O du calorimètre :

Température θ avant l'expérience..... 11°,52
Température θ′ après dissolution..... 11°,94
Différence $\Delta t = 0°,42$.

$$q = (250 + 3,74) \times 0,42 = 106^{cal},57;$$

$$Q = \frac{q \times P.M.}{p \times 1000} = 21^{Cal},24.$$

(1) La constante parfaite de la température de l'enceinte nous a dispensé de la correction de refroidissement.

La chaleur de dissolution q de $ThOCl^2$ est $28^{Cal},15$; celle q' de $2NaCl$ est $-2^{Cal},6$:

$$q + q' = 28^{Cal},15 - 2^{Cal},6 = 25^{Cal},55.$$

Chaleur de fixation

$$25^{Cal}.55 - 21^{Cal},24 = 4^{Cal},31;$$

c'est-à-dire le même chiffre déja trouvé pour $ThOCl^2$, $NaCl$; cela prouve que seul ce dernier corps s'est formé et que $ThOCl^2$, $2NaCl$ n'existe pas. Il en résulte que $2ThOCl^2$, $3NaCl$ ne peut pas non plus exister, ce qui nous a amené à ne pas en chercher la chaleur de fixation.

D'autre part, nous avons préparé les trois mélanges suivants dans le but de rechercher les combinaisons de $ThOCl^2$ avec KCl :

$$ThOCl^2 + KCl,$$
$$ThOCl^2 + 2KCl,$$
$$2ThOCl^2 + 3KCl.$$

1° $ThOCl^2 + KCl$:

Dans une capsule de porcelaine A nous avons mis en présence :

100^{cm^3} de la solution titrée de $ThOCl^2$, soit $7^g,54$ $ThOCl^2$;
$11^{cm^3},7$ de la solution titrée de KCl, soit $1^g,758$ KCl.]

Ce chiffre nous a été donné par la relation

$$\frac{\text{P. M. de } ThOCl^2 (319,5)}{\text{P. M. de } KCl (74,5)} = \frac{7,54}{x}$$

et

$$x = 1,758.$$

2° $ThOCl^2 + 2KCl$:

Dans une capsule de porcelaine B nous avons mis en présence :

100^{cm^3} de la solution titrée de $ThOCl^2$, soit $7^g,54$ $ThOCl^2$;
$23^{cm^3},4$ de la solution titrée de KCl, soit $3^g,516$ KCl.

3° $2ThOCl^2 + 3KCl$:

Dans une capsule de porcelaine C nous avons mis en présence :

100^{cm^3} de la solution titrée de $ThOCl^2$, soit $7^g,54$ $ThOCl^2$;
$17^{cm^3},5$ de la solution titrée de KCl, soit $2^g,63$ KCl.

Ces trois capsules A, B, C ont été portées au bain-marie à 100° jusqu'à évaporation complète de H^2O. Les trois produits obtenus ont été desséchés dans un courant de gaz chlorhydrique de la même façon que les composés avec NaCl, mais à une température plus élevée (650°), la température de 350° ayant été insuffisante.

Chaleur de fixation. — 1° Avec $ThOCl^2 + KCl$:

Poids du produit de la nacelle $= 2^g,296$ (p).

Nous l'avons dissous dans 250^{cm^3} de H^2O du calorimètre (1) :

Température θ avant l'expérience.....	11°,96
Température θ' après dissolution.....	12°,33

Différence $\Delta t = 0°,37$.

$$q = (250 + 3,74) \times 0,37 = 93^{cal},869;$$

$$Q = \frac{q \times P.M.}{p \times 1000} = 16^{Cal},07.$$

La chaleur de dissolution q de $ThOCl^2$ est $28^{Cal},15$; celle q de KCl est $-4^{Cal},39$:

$$q + q' = 28,15 - 4,39 = 23^{Cal},76:$$
$$Q < q + q' \ (\textit{il y a combinaison})$$

et la chaleur de fixation est

$$23^{Cal},76 - 16^{Cal},07 = 7^{Cal},69.$$

Donc

$$ThOCl^2_{sol.} + KCl_{sol.} = ThOCl^2, KCl_{sol.} + 7^{Cal},69.$$

Nota. — Nous avons analysé la solution de $ThOCl^2$, KCl

(1) La constante parfaite de la température de l'enceinte nous a dispensé de la correction de refroidissement.

restant dans le calorimètre afin de nous assurer que le produit ne s'était pas volatilisé en partie pendant le chauffage à 750°.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Th.....	1,34	1,35

donc, *pas de perte* pendant la dessiccation.

2° $ThOCl^2 + 2KCl$:

Poids du produit de la nacelle = $2^g,599$,

Dissous dans 250^{cm^3} de H^2O du calorimètre :

Température avant l'expérience.....	11°,52
Température après dissolution	11°,77

$$\Delta t = 0°,25;$$

$$q = (250 + 3,7) \times 0,25 = 65^{cal},84;$$

$$Q = \frac{q \times P.M.}{p \times 1000} = 11^{Cal},87.$$

La chaleur de dissolution q de $ThOCl^2$ est $28^{Cal},15$; celle q' de $2KCl$ est $-8^{Cal},78$:

$$q + q' = 28^{Cal},15 - 8^{Cal},78 = 19^{cal},37;$$
$$(q + q') - Q = 19^{Cal},37 - 11^{Cal},87 = 7^{Cal},5,$$

c'est-à-dire un chiffre identique à celui trouvé pour $ThOCl^2, KCl$, ce qui prouve que $ThOCl^2, 2KCl$ *n'existe pas*. Il en résulte que $2ThOCl^2, 3NaCl$ ne peut pas non plus exister.

Méthode des densités.

Principe de la méthode. — Soient deux corps A et B que nous mettons en présence. Ils pourront donner ou A + B, c'est-à-dire un simple mélange, ou A, B, c'est-à-dire une combinaison. Si nous connaissons la densité (d) de A, son volume moléculaire est égal

au quotient de son poids moléculaire par sa densité :

$$v = \frac{\text{P. M. A}}{d.\text{A}}.$$

Pour B on aurait

$$v' = \frac{\text{P. M. B}}{d.\text{B}}.$$

La somme de ces volumes moléculaires est

$$\frac{\text{P. M. A}}{d.\text{A}} + \frac{\text{P. M. B}}{d.\text{B}} = \text{V}.$$

Pour le corps AB on aurait

$$\frac{\text{P. M. AB}}{\text{D. AB}} = \text{V}'.$$

Il faut, pour qu'il y ait combinaison de A avec B, qu'il y ait contraction et que V′, volume moléculaire du produit obtenu, soit

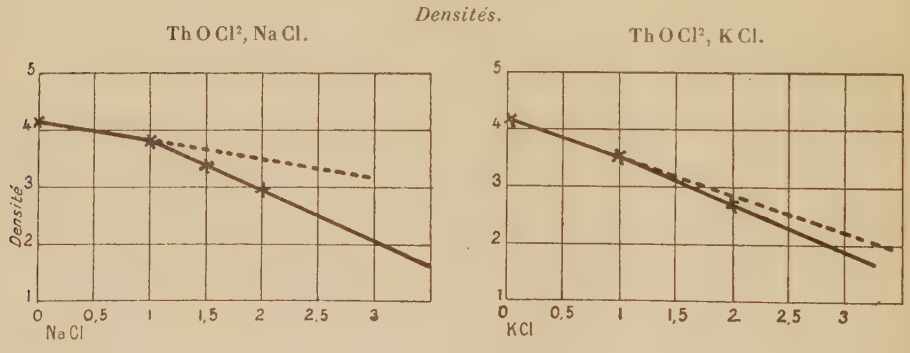

Fig. 4.

plus petit que V la somme des volumes moléculaires des composants.

Nous avons préparé des mélanges de $ThOCl^2$ avec NaCl d'une part et avec KCl de l'autre comme précédemment, et nous avons pris les densités respectives des composants et des composés obtenus.

Pour cela nous avons employé la méthode du flacon avec la nitrobenzine comme terme de comparaison.

Toutes les mesures, pour tous les corps qui suivent, ont été faites à la même température (17°), après avoir pris préalablement toutes les précautions nécessaires (expulsion de l'air en particulier) afin d'obtenir des résultats corrects.

Ces résultats sont les suivants (1) :

	Densité à 17° (D).
$ThOCl^2$	4,119
$ThOCl^2$, NaCl	3,862
$ThOCl^2$, 2NaCl	2,901
$2ThOCl^2$, 3NaCl	3,380
$ThOCl^2$, KCl	3,567
$ThOCl^2$, 2KCl	2,78
$2ThOCl^2$, 3KCl	3,189
KCl	1,98
NaCl	2,10

Calculons maintenant la somme des volumes moléculaires des composants et comparons-la au volume moléculaire du composé.

I. $ThOCl^2$, NaCl :

	Densité.	Poids moléculaire.	Volume moléculaire.
$ThOCl^2$	$d = 4,119$	P. M. = 319,5	$v = \frac{P.M.}{d} = 77$
NaCl	$d' = 2,10$	P. M. = 58,5	$v' = \frac{P.M.}{d'} = 27$
$ThOCl^2$, NaCl	D = 3,862	P. M. = 378	$V = \frac{P.M.}{D} = 97$

$$v + v' = 77 + 27 = 104,$$

$$V = 97,$$

$V < v + v'$ (il y a contraction et par suite combinaison).

(1) Nous avons traduit les résultats précédents par un graphique dont les coordonnées sont, d'une part, les densités et, d'autre part, les différentes compositions des mélanges exprimées en molécules. L'examen de la courbe montre l'existence d'un seul point anguleux correspondant au mélange équimoléculaire.

II. $ThOCl^2$, 2NaCl :

	Densité.	Poids moléculaire.	Volume moléculaire.
$ThOCl^2$.....	$d = 4,119$	P. M. = 319,5	$v = \frac{P.M.}{d} = 77$
2NaCl.....	$d' = 2,10$	P. M. = 117	$v' = \frac{P.M.}{d'} = 55$
$ThOCl^2$, 2NaCl.....	D = 2,901	P. M. = 436,5	$V = \frac{P.M.}{D} = 150$

$$v + v' = 77 + 55 = 132.$$

$$V = 150,$$

$V > v + v'$ (il n'y a pas combinaison).

III. $2ThOCl^2$, 3NaCl :

	Densité.	Poids moléculaire.	Volume moléculaire.
$2ThOCl^2$.....	$d = 4,119$	P. M. = 639	$v = \frac{P.M.}{d} = 155$
3NaCl.....	$d' = 2,10$	P. M. = 175,5	$v' = \frac{P.M.}{d'} = 83$
$2ThOCl^2$, 3NaCl.....	D = 3,380	P. M. = 814,5	$V = \frac{P.M.}{D} = 240$

$$v + v' = 155 + 83 = 238.$$

$$V = 240.$$

$V > v + v'$ (il n'y a pas combinaison).

IV. $ThOCl^2$, KCl :

	Densité.	Poids moléculaire.	Volume moléculaire.
$ThOCl^2$.....	$d = 4,119$	P. M. = 319,5	$v = \frac{P.M.}{d} = 77$
KCl.....	$d' = 1,98$	P. M. = 74,5	$v' = \frac{P.M.}{d'} = 37$
$ThOCl^2$, KCl.....	D = 3,567	P. M. = 394	$V = \frac{P.M.}{D} = 110$

$$v + v' = 114,$$

$$V = 110,$$

$V < v + v'$ (il y a contraction et par suite combinaison).

V. $ThOCl^2$, $2KCl$:

	Densité.	Poids moléculaire.	Volume moléculaire.
$ThOCl^2$.....	$d = 4,119$	P. M. $= 319,5$	$v = \frac{P.M.}{d} = 77$
$2KCl$.....	$d' = 1,98$	P. M. $= 149$	$v' = \frac{P.M.}{d'} = 75$
$ThOCl^2, 2KCl$.....	$D = 2,78$	P. M. $= 468,5$	$V = \frac{P.M.}{D} = 168$

$$v + v' = 152,$$

$$V = 168,$$

$V > v + v'$ (il n'y a pas combinaison).

VI. $2ThOCl^2$, $3KCl$:

	Densité.	Poids moléculaire.	Volume moléculaire.
$2ThOCl^2$.....	$d = 4,119$	P. M. $= 639$	$v = \frac{P.M.}{d} = 155$
$3KCl$.....	$d' = 1,98$	P. M. $= 223,5$	$v' = \frac{P.M.}{d'} = 112$
$2ThOCl^2, 3KCl$.....	$D = 3,189$	P. M. $= 862,5$	$V = \frac{P.M.}{D} = 270$

$$v + v' = 267,$$

$$V = 270,$$

$V > v + v'$ (il n'y a pas combinaison).

Donc, deux méthodes différentes (thermochimie et densité) nous conduisent l'une et l'autre à admettre que l'oxychlorure de thorium ne fournit qu'une seule combinaison anhydre soit avec NaCl, soit avec KCl.

CONCLUSIONS.

En résumé, il résulte de ce travail :

1° Que $ThCl^4$, en dissolution étendue, s'hydrolyse en mettant en liberté un radical thoryle (ThO);

2° Que l'oxychlorure de thorium se combine avec certains chlorures alcalins (NaCl et KCl) pour donner les produits anhydres suivants :

$$ThOCl^2, NaCl \quad \text{et} \quad ThOCl^2, KCl$$

et que la chaleur de formation du chlorure double de potassium est plus élevée que celle de la combinaison sodique.

Vu et lu :
Besançon, le 7 août 1918.
Le Doyen,
E. FOURNIER.

Vu et permis d'imprimer :
Besançon, le 7 août 1918.
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
DUMAS.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Méthodes de détermination des poids atomiques.

Vu et lu :
Besançon, le 7 août 1918.
Le Doyen,
E. FOURNIER.

Vu et permis d'imprimer :
Besançon, le 7 août 1918.
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
DUMAS.

59143 Paris. — Imp. GAUTHIER-VILLARS et Cie, 55, quai des Grands-Augustins.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET Cie
59143 Quai des Grands-Augustins, 55.